

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Inventor: : **Tomoki NOBUTA, et al.**
Filed : **Concurrently herewith**
For : **CELL ELECTRODE AND...**
Serial No. : **Concurrently herewith**

August 5, 2003

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

PRIORITY CLAIM AND
SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

S I R:

Applicant hereby claims priority under 35 USC 119 from **Japanese** patent application number **2002-227160** filed **August 5, 2002**, a copy of which is enclosed.

Respectfully submitted,



Michael I. Markowitz
Reg. No. 30,659

Katten Muchin Zavis Rosenman
575 Madison Avenue
New York, NY 10022-2585
(212) 940-8800
Docket No.: NECW 20.531

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 8月 5日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-227160

[ST.10/C]:

[JP 2002-227160]

出 願 人

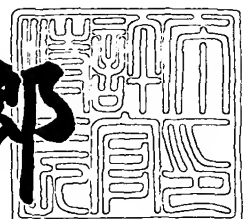
Applicant(s):

エヌイーシートーキン株式会社

2003年 5月13日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3035538

【書類名】 特許願
【整理番号】 TK140453
【提出日】 平成14年 8月 5日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01M 4/60

H01M 4/02
H01G 9/058
H01G 9/028

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号
エヌイーシートーキン株式会社内

【氏名】 信田 知希

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号
エヌイーシートーキン株式会社内

【氏名】 西山 利彦

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号
エヌイーシートーキン株式会社内

【氏名】 紙透 浩幸

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号
エヌイーシートーキン株式会社内

【氏名】 金子 志奈子

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号
エヌイーシートーキン株式会社内

【氏名】 黒崎 雅人

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市太白区郡山 6 丁目 7 番 1 号
エヌイーシートーキン株式会社内

【氏名】 中川 裕二

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市太白区郡山 6 丁目 7 番 1 号
エヌイーシートーキン株式会社内

【氏名】 三谷 勝哉

【特許出願人】

【識別番号】 000134257

【氏名又は名称】 エヌイーシートーキン株式会社

【代表者】 羽田 祐一

【電話番号】 022-308-0011

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 000848

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 セル電極およびこの電極を用いた電気化学セル

【発明の特徴】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電極材料中の活物質が、プロトン伝導型高分子からなる電気化学セルのセル電極において、その電極材料中に含 N 複素環式化合物を含むことを特徴とするセル電極。

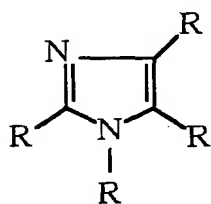
【請求項 2】 電極材料中の活物質が、プロトン伝導型高分子からなる電気化学セルのセル電極において、前記プロトン伝導型高分子の原料と含 N 複素環式化合物との共重合により得られたプロトン伝導型含 N 塩基性ポリマーを電極活物質として用いたことを特徴とするセル電極。

【請求項 3】 含 N 複素環式化合物が、含 N 複素環式化合物モノマーあるいは含 N 塩基性ポリマーのうちの、1 つ以上の材料を添加・混合した請求項 1 または 2 記載のセル電極。

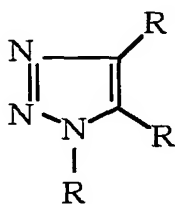
【請求項 4】 請求項 2 記載の共重合材料を添加・混合した請求項 1 または 2 記載のセル電極。

【請求項 5】 含 N 複素環式化合物モノマーが、下記式 (1) で表されるイミダゾール及びその誘導体、下記式 (2) 又は、(3) で表されるトリアゾール及びその誘導体、または下記式 (4) で表されるピラゾール及びその誘導体から選択される少なくとも 1 種の化合物を添加・混合した請求項 3 記載のセル電極。

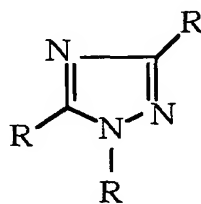
【化 1】



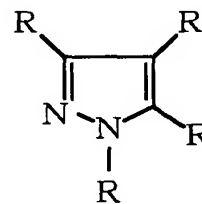
(1)



(2)



(3)



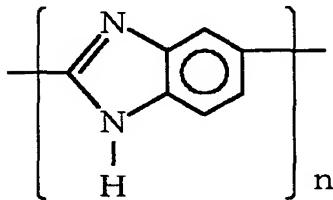
(4)

(式中、R は各々独立に、水素原子、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、アミノ基、カルボニル基、ニトロ基、フェニル基、ビニル基、ハロゲン原子、アシル基、シアノ基、トリフルオロメチル基、アルキルスルホニル基、トリフルオロメチルチオ

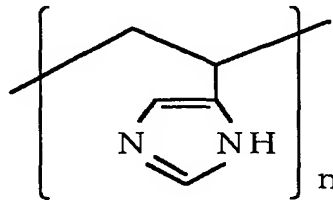
基を表す)。

【請求項 6】 含 N 塩基性ポリマーが、下記式 (5) で表されるポリベンズイミダゾール、下記式 (6) で表されるポリビニルイミダゾールの他、ポリベンズイミダゾール、ポリビニルイミダゾール、ポリベンビスイミダゾール、ポリイミダゾールから選択される少なくとも 1 種の含 N 塩基性ポリマーを添加・混合した請求項 3 記載のセル電極。

【化 2】



(5)



(6)

(式中、n は整数表す)。

【請求項 7】 含 N 複素環式化合物および含 N 塩基性ポリマーを、活物質 100 質量%に対して概ね 1 ~ 80 質量%含む請求項 1 乃至 6 のうちの 1 項に記載の電池電極。

【請求項 8】 電極として、片極または両極に、請求項 1 乃至 6 のうちの 1 項に記載の材料を用い、プロトン伝導型高分子を活物質として含むことを特徴とする二次電池。

【請求項 9】 電極として、片極または両極に、請求項 1 乃至 6 のうちの 1 項に記載の材料を用い、プロトン伝導型高分子を活物質として含むことを特徴とするキャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、二次電池や電気二重層キャパシタなどの電気化学セルに使用される電極およびこの電極を用いた電気化学セルに関し、特に出現容量を低下させることなく、特にサイクル特性を改善した電極およびこの電極を用いた電気化学セルに関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

プロトン伝導型高分子を電極活物質として用いた二次電池や電気二重層キャパシタなどの電気化学セル（以下セルという）が提案され、実用に供されている。このようなセルは、例えば図 1 の断面図に示される。

【 0 0 0 3 】

すなわち、図 1 のように、正極集電体 1 上にプロトン伝導型高分子を活物質として含む正極電極 2 を、負極集電体 4 上に負極電極 3 をそれぞれ形成し、これらをセパレータ 5 を介して貼り合わせた構成であり、電荷キャリアとしてプロトンのみが関与するものである。また、電解液としてプロトン源を含む水溶液または非水溶液が充填されており、ガスケット 6 により封止されている。

【 0 0 0 4 】

電極 2, 3 は、ドーブ又は未ドーブのプロトン伝導型高分子の粉末と導電補助剤に結着剤を添加してスラリーを調整し、所望のサイズの金型に入れ、熱プレス機によって所望の電極密度、膜厚を有する電極を形成する。このように形成した正極電極と負極電極をセパレータを介して対向配置し、セルを構成する。

【 0 0 0 5 】

電極活物質として使用されるプロトン伝導型高分子としては、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアセチレン、ポリ-p-フェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリペリナフタレン、ポリフラン、ポリフルラン、ポリチエニレン、ポリピリジンジイル、ポリイソチアナフテン、ポリキノキサリン、ポリピリジン、ポリピリミジン、ポリインドール、インドール三量体、ポリアミノアントラキノン、及びこれらの誘導体などの π 共役系高分子、ポリアントラキノン、ポリベンゾキノンなどのヒドロキシル基（キノン酸素が共役によりヒドロキシル基になったもの）含有高分子などが挙げられ、これらの高分子にドーピングを施すことによりレドックス対が形成され、導電性が発現するものである。これら高分子は、その酸化還元電位の差を適宜調整することによって正極及び負極活物質として選択使用される。

【 0 0 0 6 】

また、電解液としては、酸水溶液からなる水溶液電解液と、有機溶媒をベースとする非水溶液電解液が知られており、プロトン伝導型高分子では、前者の水溶液電解液が特に高容量のセルを提供できるという点でもっぱら使用されている。酸としては有機又は無機酸であり、例えば、硫酸、硝酸、塩酸、リン酸、テトラフルオロほう酸、六フッ化リン酸、六フッ化ケイ酸などの無機酸であり、飽和モノカルボン酸、脂肪族カルボン酸、オキシカルボン酸、p-トルエンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ラウリン酸などの有機酸が挙げられる。

【 0 0 0 7 】

このようなプロトン伝導型高分子を活物質として用いたセルでは、内部抵抗の上昇によりサイクル寿命が短命であり、特に温度雰囲気が高くなるにつれその傾向が著しくなり、また、高温雰囲気下において長期安定性に劣るという問題がある。

【 0 0 0 8 】

この原因は、電極活物質の充放電機構であるプロトン吸脱着反応の進行が悪化し、劣化雰囲気が増加することによる。特に高温では材料の過酸化がより促進されて、劣化進行が早くなっている。

【 0 0 0 9 】

電極活物質材料は、酸化状態において劣化しやすい。これは、下記に示すように、充放電機構において活物質化合物のプロトン (H^+) 吸脱着反応が経時的に劣化することに起因していると考えられる。その要因として、活物質と電解質とのプロトン吸脱着反応において最適なプロトン雰囲気（活物質種によって異なり、反応電子数に依存する）に対して、より過剰なプロトン雰囲気において活物質のドーブ・脱ドーブ機能が低下し、劣化が進行する。これによって、セルの充放電能力が低下することにより、これを「過酸化または過還元劣化」と称し、正極活物質は過酸化劣化、負極活物質は過還元劣化と呼ぶ。

【 0 0 1 0 】

ここでは、インドール系高分子（インドール三量体）を正極活物質とし、キノキサリン系ポリマーを負極活物質として説明する。この場合の正負電極材料の充放電機構は、それぞれ次の化学式（7）（8）に示されるとおりである。なお、

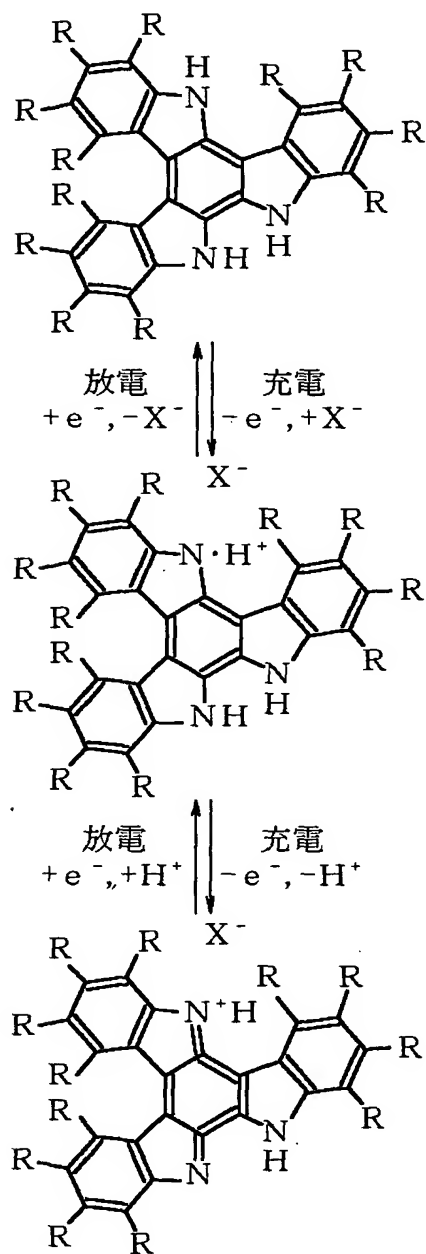
これら式中、Rは任意の置換式を示し、Xはアニオンを示す。

【0011】

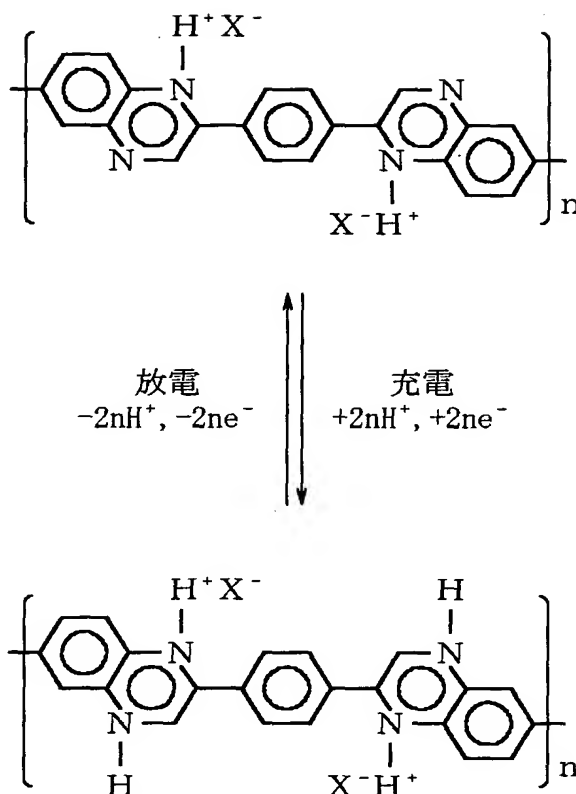
【化3】

[正極]

[負極]



....(7)



....(8)

【0012】

高濃度酸雰囲気下（低pH）では、特にこの現象が大きいことからサイクル特

性の劣化が早くなる。また、負極材料として用いることができるポリフェニルキノキサリンに関していえば、充放電機構において正常なドーピング状態がジプロトン化であるのに対して、テトラプロトン化を引き起こす可能性がある。これによって活物質が溶出し、充放電能力が低下する。従って、過剰な電解質濃度（プロトン濃度）であると酸化劣化の進行がより大きくなる可能性がある。

【 0 0 1 3 】

図 6 は、電解質濃度（硫酸濃度）に対するサイクル特性の変化を示すグラフである。同グラフから明らかなように、電解質濃度が高くなるに従い、サイクル数に応じて容量比が低下し、サイクル特性が悪くなっていることが分かる。また、低濃度雰囲気では、サイクル性は優れるが、出現容量が低下する傾向がある。図 7 は、電解質濃度（硫酸濃度）に対する出現容量の変化を示すグラフである。同グラフから分かるように、電解質濃度が低下すると出現容量が低下することが分かる。

【 0 0 1 4 】

なお、従来技術として、非水溶液電解質において、含 N 複素環式化合物を添加した電解液については、特開 2 0 0 0 - 1 5 6 3 2 9 号公報（従来例 1）、特開 2 0 0 1 - 1 4 3 7 4 8 号公報（従来例 2）に示されている。また、非プロトン性溶媒とポリイミダゾール等から成る高分子ゲル状電解質を用いた固体二次電池について、特開平 7 - 3 2 0 7 8 0 号公報（従来例 3）に示されている。また、特開平 1 0 - 3 2 1 2 3 2 号公報（従来例 4）には、電解液が相違するが、電極にベンズイミダゾール誘電体を添加したものが示されている。

【 0 0 1 5 】

上述した従来例 1 では、アルミニウム電解コンデンサ用の電解液であって、N，N，N' - 置換アミジン基を有する化合物を 4 級化したカチオンと有機酸アニオンの有機溶剤からなる電解液であり、従来のカルボン酸 4 級アンモニウム塩を用いたものは、ゴムパッキンの劣化を促し、封止性能を著しく低下させるという問題に対して、アミジン基が 4 級化された陽イオン性基の添加剤により、電解液の熱安定性、比導電度が向上し、特にアミジン基の電子が非局在化し陽イオンが共鳴安定化する化合物では、イオン解離が促進されることによって高い比導電度

が得られるというものである。さらに電解液中の電気分解の結果、過剰の水酸化物イオンが生じた場合に、水酸化物イオンとアミジン基との反応によって速やかに水酸化物イオンが消失するため、従来のアミンの4級アンモニウム塩と異なり、電気分解反応の影響を軽減することができ、その結果、コンデンサのパッキンの劣化を抑制し、封口性能を高めることができると記載されている。

【 0 0 1 6 】

また、従来例2では、非水電解質リチウム二次電池に供される電解液であって、有機溶媒中にパーフルオロアルキルスルホン酸誘導体のリチウム塩を溶解させ、さらに1以上のフッ素原子を持つ、窒素もしくは酸素を含有する複素環式化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有することを特徴としている。この従来例2では、電解液に添加した複素環式化合物が正極集電体の酸化に対して、抵抗性のある強い吸着層の被膜を正極集電体上に形成することで、正極集電体の酸化劣化を抑制してサイクル特性を向上できるというものである。

【 0 0 1 7 】

さらに、従来例3では、正極とにリチウムを活物質とする負極と、電解質塩及び高分子の複合体からなる高分子固体電解質、又は、高分子に電解質塩と非プロトン性溶媒とからなる電解液を含浸させてなる高分子ゲル状電解質とを備える固体二次電池であって、前記の高分子が、ポリアミド、ポリイミダゾール、ポリイミド、ポリオキサゾール、ポリテトラフルオロエチレン、ポリメラミンホルムアミド、ポリカーボネート又はポリプロピレンであることを特徴としている。前述の電解質が負極と反応しにくく、充放電サイクルを繰り返しても内部抵抗が上昇しにくいので、サイクル特性に優れるというものである。

【 0 0 1 8 】

【発明が解決しようとする課題】

上述した図6、図7の出現容量低下かつサイクル特性悪化の問題を解決する手段として、最適な電解質組成 (H^+ 、 X^-) を提供するか、もしくは電解質と活物質との反応において、電極活物質の過酸化・過還元による劣化を防止する為の、電極改善が必要であり、これが、サイクル特性を改善させる課題である。

【 0 0 1 9 】

上記 2 つの従来例 1, 2 は、いずれも非水溶液電解液に対して含窒素複素環式化合物を添加する構成である。また、従来例 3 に関しては、非プロトン性溶媒とポリイミダゾール等から成る高分子ゲル状電解質を用いることによって、負極のリチウムと反応しにくくなり、内部抵抗の上昇を抑え、サイクル性が向上するというものである。これら従来例 1, 2, 3 は、いずれも電解液含窒素複素環式化合物を添加する例であり、本発明の電極に特定物質の添加・混合する構成とは、構成とは異なるものである。

【 0 0 2 0 】

さらに、従来例 4 では、電解液に有機溶媒を用いたリチウム電池に関するものであるため、プロトン濃度が考えられておらず、活物質の特徴であるプロトン伝導性や劣化のメカニズムが大きく相違している。この従来例 4 は、本発明の電解液にプロトン源を含み、活物質としてプロトン伝導型高分子を用いたものと相違する。

【 0 0 2 1 】

本発明の目的は、電極活物質の過酸化および過還元による劣化を防止するために電極改善を施し、サイクル特性を改善させたセル電極およびこの電極を用いた電気化学セルを提供することにある。

【 0 0 2 2 】

【課題を解決するための手段】

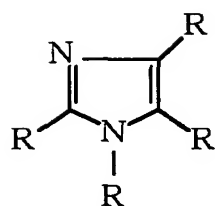
本発明のセル電極の構成は、電極材料中の活物質として、プロトン伝導型高分子からなり、かつ含 N 複素環式化合物を含むことを特徴とする。

【 0 0 2 3 】

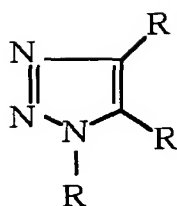
本発明において、含 N 複素環式化合物が、含 N 複素環式化合物モノマーあるいは含 N 複素環式塩基性ポリマーのうち、1 つ以上の材料を添加・混合したものとし、または、含 N 複素環式化合物モノマーが、下記式 (1) で表されるイミダゾール及びその誘導体、下記式 (2) 又は、(3) で表されるトリアゾール及びその誘導体、または下記式 (4) で表されるピラゾール及びその誘導体から選択される少なくとも 1 種の化合物を添加することができる。

【 0 0 2 4 】

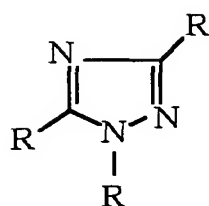
【化4】



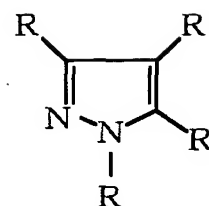
(1)



(2)



(3)



(4)

【0025】

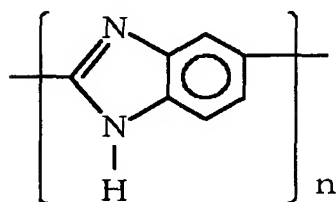
(式中、Rは各々独立に、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、アミノ基、カルボニル基、ニトロ基、フェニル基、ビニル基、ハロゲン原子、アシル基、シアノ基、トリフルオロメチル基、アルキルスルホニル基、トリフルオロメチルチオ基を表す)。

【0026】

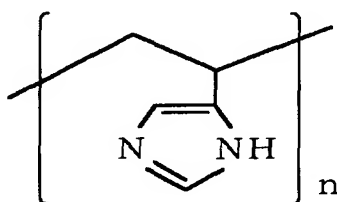
また、含N塩基性ポリマーが、下記式(5)で表されるポリベンズイミダゾール、下記式(6)で表されるポリビニルイミダゾール等の塩基性ポリマーが、ポリベンズイミダゾール、ポリビニルイミダゾール、ポリベンビスイミダゾール、ポリイミダゾール等から選択される少なくとも1種の塩基性ポリマーを添加・混合したものとすることができる。なお式中、nは整数表す。

【0027】

【化5】



(5)



(6)

【0028】

さらに、電極を構成するプロトン伝導型高分子が、このプロトン伝導型高分子の原料と含N複素環式化合物との共重合によって得られたプロトン伝導型含N塩基性ポリマーを電極活物質として用いることもでき、さらにその共重合体ポリマーを添加・混合したものとしてもよい。

【 0 0 2 9 】

本発明の二次電池またはキャパシタの構成は、電極として、片極または両極に、上記に記載の材料を用い、プロトン伝導型高分子を活物質として含むことを特徴とし、また、本発明において、電解液として、プロトン源を含む電解質を用いることができる。

【 0 0 3 0 】

【発明の実施の形態】

次に本発明の実施の形態を詳細に説明する。本発明は、電気化学セルの電極に特徴があり、その電極構成は、電極材料中の活物質として、プロトン伝導型高分子からなる、含N複素環式化合物を含むものである。そのセルの構成は、従来のものと同じである。

【 0 0 3 1 】

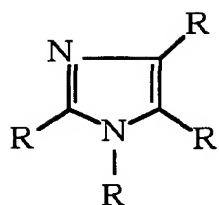
すなわち、図1のように、正極集電体1上にプロトン伝導型高分子を活物質として含む正極電極2を、負極集電体4上に負極電極3をそれぞれ形成し、これらをセパレータ5を介して貼り合わせた構成であり、電荷キャリアとしてプロトンのみが関与するものである。また、電解液としてプロトン源を含む水溶液、非水溶液が充填されており、ガスケット6により封止されている。

【 0 0 3 2 】

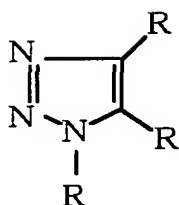
電極2, 3は、ドーブ又は未ドーブのプロトン伝導型高分子の粉末と導電補助剤に結着剤を添加してスラリーを調整し、所望のサイズの金型に入れ、熱プレス機によって所望の電極密度、膜厚を有する電極を形成する。このように形成した正極電極と負極電極をセパレータを介して対向配置し、セルを構成する。この電極として、次の化学式(1)～(4)記載の含N複素環式化合物を含むことを特徴とする。

【 0 0 3 3 】

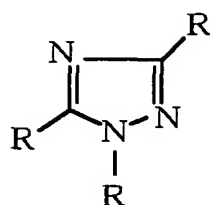
【化6】



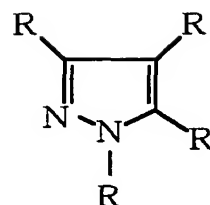
(1)



(2)



(3)



(4)

【0034】

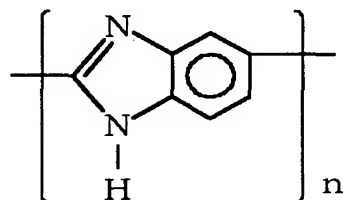
(式中、Rは各々独立に、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、アミノ基、カルボニル基、ニトロ基、フェニル基、ビニル基、ハロゲン原子、アシル基、シアノ基、トリフルオロメチル基、アルキルスルホニル基、トリフルオロメチルチオ基を表す)。

【0035】

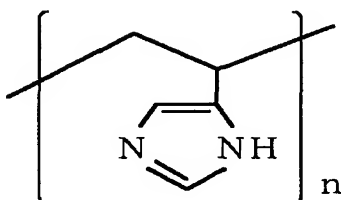
また、電極として、次の化学式(5)(6)記載のN塩基性ポリマーを含むことを特徴とする。

【0036】

【化7】



(5)



(6)

【0037】

(式中、nは整数を表す)。なお、他に、ポリベンズイミダゾール、ポリビニルイミダゾール、ポリベンビスイミダゾール、ポリイミダゾール等のN塩基性ポリマーを使用できる。

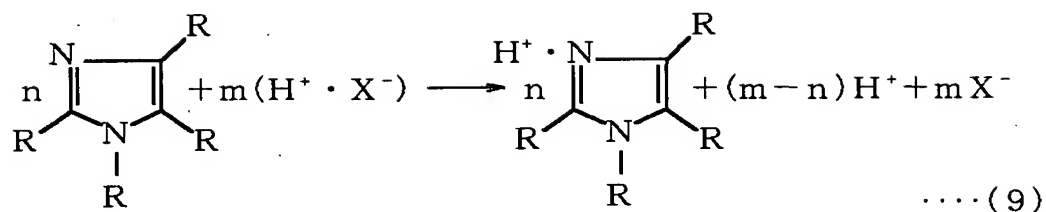
【0038】

このような電極を用いることで、プロトン源を含む電解液中のイオンと以下のような相互作用が起こると考えられる。ここで含N複素環式化合物としてイミダゾールを例に挙げると、次の化学式(9)のようにプロトンをイミダゾールが吸

着する。

【0039】

【化8】



【0040】

(式中、nは整数、mはnより大きい整数を表す)。

【0041】

このイミダゾールがプロトンを吸着した結果、活物質(正・負極)の過酸化・過還元が防止され、サイクル寿命が延命化する。このように、ドーパントとなるアニオン濃度は変化せず、含N複素環式化合物またはN塩基性ポリマーの添加・混合量を制御することにより、活物質と反応するプロトン濃度を任意に調整することが可能となる。これによって、高出現容量を維持し、サイクル特性の向上を実現することができる。

【0042】

また、プロトン伝導型高分子の原料と含N複素環式化合物との共重合によって得られたプロトン伝導型N塩基性ポリマーを電極活物質として用いた電極は、上述した含N複素環式化合物およびN塩基性ポリマーを添加・混合した電極(活物質+添加剤、(1)～(4)、(5)(6))によって成される改善効果と同等の効果が得られる。また、高プロトン雰囲気においても、従来の電極(後述に記載)に対し、過酸化・過還元による劣化がより抑制された性能を持つ高分子材料であることが認められた。

【0043】

活物質材料の劣化防止に効果があるかを確認するため、本発明の正極電極(正極活物質としてインドール三量体を用いた)について、サイクリックボルタメトリー(CV測定)を実施した。この測定に際しては、正極活物質にイミダゾールを添加・混合したものをカーボンシート上に成膜したものを作用極とし、対極

として白金電極を用い、参照極に Ag / AgCl 電極を用いた。測定温度 25°C 、走査電位 $600 \sim 1100 \text{ mV}$ 、走査速度を $1 \text{ mV} / \text{sec}$ とした。尚、電解液としては、 $20 \text{ wt} \%$ 硫酸水溶液を用い、作用極である正極材料の組成は、後述する実施例 3 の組成：正極活物質重量に対し、イミダゾール $20 \text{ wt} \%$ を添加・混合したものを使用した。また、参照としてイミダゾールを添加していない例（後述の比較例 1）についても評価した。結果を図 2 の放電容量変化率のグラフに示す。

【0044】

その結果、比較例 1 に対し実施例 3 の酸化還元電位が数十 mV 低電位側にシフトした。つまり、酸化劣化を緩和する安定な電位にシフトしているのを確認した。このため、サイクル寿命が延命化したと考えられる。

【0045】

また、同様に負極活物質（ポリフェニルキノキサリン）についても、実施例 3 に記載の負電極を用いて CV 測定を実施した。その放電容量推移の結果を図 3 に示す。この結果から、負極活物質の過剰なプロトン化のより引き起こされる、活物質の溶出に伴う容量劣化が抑制できたことが確認できた。従って、本発明では、

正極および負極の両極に対して劣化防止効果が認められた。

【0046】

本発明では、水溶液系電解液について記載しているが、プロトン源を含む電解質であれば、同様に効果が認められる。また、電極に添加・混合する含 N 複素環式化合物（前記（1）（2）（3）（4））および含 N 塩基性ポリマー（前記（5），（6））等を添加・混合したセル電極を用いた場合、いずれにおいても同効果（活物質劣化防止）が認められた。また、これら物質（前記（1）～（4））において、環中の窒素については、特に限定されないが、前記式（1）～（6）から選択される少なくとも 1 種の化合物であることが好ましいが、複数混合してもよい。

【0047】

また、プロトン伝導型高分子の原料と含 N 複素環式化合物との共重合によって

得られたプロトン伝導型N塩基性ポリマーを電極活物質に用いた電極に関しては、化合物（１）（２）（３）（４）および（５），（６）を添加・混合したセル電極と同様に、サイクル特性改善効果が認められた。

【 0 0 4 8 】

本発明のセルを構成する電極活物質としては、前述の従来技術の説明で例示したプロトン伝導型高分子であればいずれも使用することができる。好ましくは、正極活物質として、ポリアニリン、ポリジアニリン、ポリジアミノアントラキノ、ポリピフェニルアニリン、ポリナフチルアニリン、ポリインドール、インドール三量体及びこれらの誘導体からなる群から選択されたものであり、負極活物質としてポリピリジン、ポリピリミジン、ポリキノキサリン及びこれらの誘導体からなる群から選択される。特に、前記のインドール三量体とポリフェニルキノキサリンとの組み合わせは好ましい。

【 0 0 4 9 】

電解液を構成する電解質としては、プロトン源を含む電解質であればいずれも使用が可能であるが、特に硫酸水溶液が好ましい。

【 0 0 5 0 】

電池電極に添加・混合する前記（１）～（６）の添加量は、任意に選択でき、特に限定されないが、あまり少なすぎると、活物質の酸化劣化機構の防止効果が小さい。反面、多すぎると出現容量の低下させ、他の特性を損なわせる場合がある。また、電解質の種類および濃度、添加・混合する物質の種類によっても異なるが、活物質１００質量％に対して概ね１～８０質量％含むことが好ましい。

【 0 0 5 1 】

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。なお、以下の実施例においては二次電池に適用した場合について説明しているが、容量や充放電速度等を適宜設定することにより電気二重層キャパシタなどの他の電気化学セルとして好適な構成にすることもできる。

【 0 0 5 2 】

(実施例 1)

正電極は、活物質としてインドール三量体に導電補助剤として気相成長カーボン (V G C F) を 1 3 w t % と電極成型剤としてポリフッ化ビニリデン (平均分子量: 1 1 0 0) を 8 w t % 加えたものを 1 0 0 質量% とし、これに対して、5 w t % のイミダゾールを添加したものをブレンダーで攪拌・混合し、熱プレス機で所望のサイズに成型した固体電極を正極電極 2 として用いた。

【 0 0 5 3 】

負電極は、活物質としてポリフェニルキノキサリンに導電補助剤としてカーボンプラック (K. B. 6 0 0) を 2 5 w t % と加えたものを 1 0 0 質量% とし、これに対して、5 w t % のイミダゾールを添加したものをブレンダーで攪拌・混合し、熱プレス機で所望のサイズに成型した固体電極を負極電極 3 として用いた。電解液として、2 0 w t % 硫酸水溶液を用いた。

【 0 0 5 4 】

また、セパレータ 5 として、厚さ 1 0 ~ 5 0 μ m のポリオレフィン系多孔質膜もしくは陽イオン交換膜を介して上記正極電極及び負極電極の電極面を対向させて貼り合わせ、ガスケット 6 で外装した、図 1 に示す構成の電池を構成した。

【 0 0 5 5 】

(実施例 2)

正極電極として、該当物質 ((1) ~ (3)) を添加・混合していない電極を用い、負極電極として、2 0 w t % のイミダゾールを添加・混合した電極を用いた。電解液として、2 0 w t % 硫酸水溶液を用いた。それ以外は、実施例 1 と同様にして電池を構成した。

【 0 0 5 6 】

(実施例 3)

正極電極として、2 0 w t % のイミダゾールを添加・混合した電極を用い、負極電極として、2 0 w t % のイミダゾールを添加・混合した電極を用いた。電解液として、2 0 w t % 硫酸水溶液を用いた。それ以外は、実施例 1 と同様にして電池を構成した。

【 0 0 5 7 】

(実施例 4)

正極電極として、50 wt % のイミダゾールを添加・混合した電極を用い、負極電極として、50 wt % のイミダゾールを添加・混合した電極を用いた。電解液として、20 wt % 硫酸水溶液を用いた。それ以外は、実施例 1 と同様にして電池を構成した。

【0058】

(実施例 5)

正極電極として、20 wt % のイミダゾールを添加・混合した電極を用い、負極電極として、20 wt % の 1, 2, 4-トリアゾールを添加・混合した電極を用いた。電解液として、20 wt % 硫酸水溶液を用いた。それ以外は、実施例 1 と同様にして電池を構成した。

【0059】

(実施例 6)

正極電極として、20 wt % の 2-フェニルイミダゾールを添加・混合した電極を用い、負極電極として、20 wt % の 2-フェニルイミダゾールを添加・混合した電極を用いた。電解液として、20 wt % 硫酸水溶液を用いた。それ以外は、実施例 1 と同様にして電池を構成した。

【0060】

(実施例 7)

正極電極として、20 wt % の 3-トリフルオロメチルベンズイミダゾールを添加・混合した電極を用い、負極電極として、20 wt % の 3-トリフルオロメチルベンズイミダゾールを添加・混合した電極を用いた。電解液として、20 wt % 硫酸水溶液を用いた。それ以外は、実施例 1 と同様にして電池を構成した。

【0061】

(実施例 8)

正極電極として、20 wt % のイミダゾールを添加・混合した電極を用い、負極電極として、20 wt % の 3-トリフルオロメチルベンズイミダゾールを添加・混合した電極を用いた。電解液として、20 wt % 硫酸水溶液を用いた。それ以外は、実施例 1 と同様にして電池を構成した。

【 0 0 6 2 】

(実施例 9)

正極電極として、10 wt % のイミダゾールと 10 wt % の 1, 2, 4-トリ
アゾールを添加・混合した電極を用い、負極電極として、20 wt % の 1, 2,
4-トリアゾールを添加・混合した電極を用いた。電解液として、20 wt % 硫
酸水溶液を用いた。それ以外は、実施例 1 と同様にして電池を構成した。

【 0 0 6 3 】

(実施例 10)

正極電極として、10 wt % のイミダゾールと 10 wt % の 3-トリフルオ
ロメチルベンズイミダゾールを添加・混合した電極を用い、負極電極として、10
wt % の 1, 2, 4-トリアゾール 10 wt % の 3-トリフルオロメチルピラ
ゾールを添加・混合した電極を用いた。電解液として、20 wt % 硫酸水溶液を
用いた。それ以外は、実施例 1 と同様にして電池を構成した。

【 0 0 6 4 】

(実施例 11)

正極電極として、60 wt % のイミダゾールを添加・混合した電極を用い、負
極電極として、60 wt % のイミダゾールを添加・混合した電極を用いた。電解
液として、30 wt % 硫酸水溶液を用いた。それ以外は、実施例 1 と同様にして
電池を構成した。

【 0 0 6 5 】

(実施例 12)

正極電極として、該当物質 ((1) ~ (3)) を添加・混合していない電極を
用い、負極電極として、5 wt % のポリベンズイミダゾールを添加・混合した電
極を用いた。電解液として、20 wt % 硫酸水溶液を用いた。それ以外は、実施
例 1 と同様にして電池を構成した。

【 0 0 6 6 】

(実施例 13)

正極電極として、5 wt % のポリベンズイミダゾールを添加・混合した電極を
用い、負極電極として、5 wt % のポリベンズイミダゾールを添加・混合した電

極を用いた。電解液として、20wt%硫酸水溶液を用いた。それ以外は、実施例1と同様にして電池を構成した。

【0067】

(実施例14)

正極電極として、20wt%のポリベンズイミダゾールを添加・混合した電極を用い、負極電極として、20wt%のポリベンズイミダゾールを添加・混合した電極を用いた。電解液として、20wt%硫酸水溶液を用いた。それ以外は、実施例1と同様にして電池を構成した。

【0068】

(実施例15)

正極電極として、20wt%のポリビニルイミダゾールを添加・混合した電極を用い、負極電極として、20wt%のポリビニルイミダゾールを添加・混合した電極を用いた。電解液として、20wt%硫酸水溶液を用いた。それ以外は、実施例1と同様にして電池を構成した。

【0069】

(実施例16)

正極電極として、10wt%のポリベンズイミダゾールと10wt%のポリビニルイミダゾールを添加・混合した電極を用い、負極電極として、20wt%のポリビニルイミダゾールを添加・混合した電極を用いた。電解液として、20wt%硫酸水溶液を用いた。それ以外は、実施例1と同様にして電池を構成した。

【0070】

(実施例17)

正極電極として、20wt%のイミダゾールを添加・混合した電極を用い、負極電極として、10wt%のポリベンズイミダゾールと10wt%のポリビニルイミダゾールを添加・混合した電極を用いた。電解液として、20wt%硫酸水溶液を用いた。それ以外は、実施例1と同様にして電池を構成した。

【0071】

(実施例18)

正極電極として、20wt%の3-トリフルオロメチルピラゾールを添加・混

合した電極を用い、負極電極として、10wt%のポリベンズイミダゾールと10wt%のポリビニルイミダゾールを添加・混合した電極を用いた。電解液として、20wt%硫酸水溶液を用いた。それ以外は、実施例1と同様にして電池を構成した。

【0072】

(実施例19)

正極電極として、該当物質((1)~(3))を添加・混合していない電極を用い、負極活物質の重合原料は、3,3-Diaminobenzidine (DABZ)と1,4-Bisbenzyl (BBZ)であり、縮重合により合成される。本活物質の原料である1,4-Bisbenzyl (BBZ)と含N複素環式化合物との共重合によりイミダゾール環を有したプロトン伝道型ポリマーを合成し、その電極を用いた。電解液として、20wt%硫酸水溶液を用いた。それ以外は、実施例1と同様にして電池を構成した。

【0073】

(実施例20)

正極電極として、1,2,4-トリアゾールを添加・混合した電極を用い、負極電極として、実施例19と同じ電極を用いた。電解液として、20wt%硫酸水溶液を用いた。それ以外は、実施例1と同様にして電池を構成した。

【0074】

(実施例21)

正極電極として、1,2,4-トリアゾールを添加・混合した電極を用い、負極電極として、実施例19で合成したプロトン伝道型ポリマーを10wt%添加した電極を用いた。電解液として、20wt%硫酸水溶液を用いた。それ以外は、実施例1と同様にして電池を構成した。

【0075】

(比較例1)

電池電極として、両極ともに該当物質((1)~(3))を添加・混合していない電極を用いた以外は、実施例1と同様にして電池を作製した。

【0076】

(比較例 2)

電池電極として、両極ともに該当物質（（１）～（３））を添加・混合していない電極を用い、また、電解液として 3 0 w t % 硫酸水溶液を用いた以外は、実施例 1 と同様にして電池を作製した。

【 0 0 7 7 】

以上の実施例 1 ～ 2 0 及び比較例 1 , 2 で作製した電池の出現容量、サイクル特性を評価した。その結果を、次の表 1 に示す。

【 0 0 7 8 】

【表 1】

	出現容量(%)	サイクル特性(%)	セル内部抵抗変化率(%)
実施例 1	98.4	83.4	118
実施例 2	99.9	82.6	119
実施例 3	97.2	88.3	111
実施例 4	85.8	90.5	107
実施例 5	100.1	84.6	115
実施例 6	99.9	85.7	115
実施例 7	100.1	86.8	115
実施例 8	97.8	82.1	119
実施例 9	102.3	86.7	115
実施例 1 0	99.4	85.2	115
実施例 1 1	99.9	82.9	119
実施例 1 2	100.9	85.6	114
実施例 1 3	102.1	88.8	111
実施例 1 4	101.5	93.4	106
実施例 1 5	100.6	93.2	106
実施例 1 6	100.1	90.8	109
実施例 1 7	100.1	86.7	112
実施例 1 8	99.8	86.4	113
実施例 1 9	104.2	94.9	105
実施例 2 0	102.8	96.4	104
実施例 2 1	101.3	95.2	102
比較例 1	100.0	80.1	121
比較例 2	102.6	65.0	138

【 0 0 7 9 】

この表 1 において、出現容量は、比較例 1 の出現容量を 1 0 0 % として算出し

たものである。また、サイクル特性は、10,000サイクル後の放電容量変化率（測定温度25℃）を示し、セル内部抵抗変化率は、サイクル数に伴うセルの直流抵抗の変化を（サイクル初期の直流抵抗/10,000サイクル後）×100（%）値で示す。尚、サイクル条件は、充電を1A、1.2V、10分 C C C V 充電、放電を0.2A（1C相当）でC C 放電し、終止電圧を0.8Vとして実施した。

【0080】

また、図4、5には、実施例1、3、5、7、14、19、比較例1、2のサイクル特性、およびセル内部抵抗変化率の評価結果をそれぞれ示すグラフである。図4の放電容量変化率特性から明かなように、サイクル数が増加すると、比較例1、2の放電容量変化率が80%、65%に減少するが、実施例1～19の放電容量変化率が85%～96%と減少量が少なく、各実施例の方が、放電容量の変化が少ないことを示している。

【0081】

また、図5のセル内部抵抗変化率特性から明かなように、実施例1、3、5、7、14、19のセル内部抵抗変化率は、105～116%であるが、比較例1、2のセル内部抵抗変化率は、121%、138%で、各実施例の方が、比較例1、2のセル内部抵抗変化率よりも少ないことを示している。以上の結果から、本発明の電池電極を用いることによって、出現容量を低下させずにサイクル特性が向上することがわかる。

【0082】

なお、上記の実施例では、活物質にインドール三量体とポリフェニルキノキサリンを用いているが、これらに限定されるものではなく、プロトン伝導性を有するポリマーであればこれに限定されるものではない。

【0083】

【発明の効果】

以上、説明したように本発明の電池電極を用いることによって、出現容量を低下させずに、サイクル特性を向上することが可能となった。これは、電極に添加・混合された含N複素環式化合物および塩基性ポリマーが電解液中のプロトンと

相互作用することで、活物質と電解質のプロトンの吸脱着反応において、ドーパントとして機能するアニオン濃度を低下させることなく、プロトン濃度のみを制御することが可能となるためである。また、反応に最適なプロトン濃度の雰囲気を作り出すことが可能となり、これによって、過酸化による劣化を抑制することが可能となるためである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の一実施形態の電気化学セルの断面図である。

【図 2】

本発明の電極および従来の電極を用いた硫酸水溶液中での正極電極の C V 測定結果を示すグラフである。

【図 3】

本発明の電極および従来の電極を用いた硫酸水溶液中での負極電極の C V 測定結果を示すグラフである。

【図 4】

本発明（実施例 1，3，5，7，14，19）および従来例（比較例 1，2）の電極を用いたセルのサイクル特性の変化を示すグラフである。

【図 5】

本発明（実施例 1，3，5，7，14，19）および従来例（比較例 1，2）の電極を用いたセルのサイクル数に伴う、セル内部抵抗変化率を示すグラフである。

【図 6】

硫酸濃度の違いによるサイクル特性の変化を示すグラフである。

【図 7】

硫酸濃度の違いによる出現容量の変化を示すグラフである。

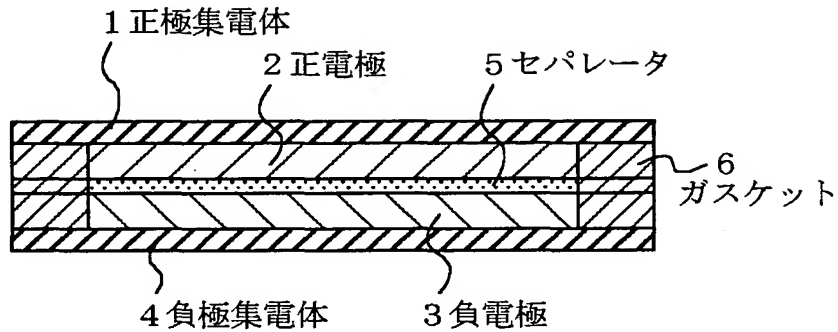
【符号の説明】

- 1 正極集電体
- 2 正極電極
- 3 負極電極

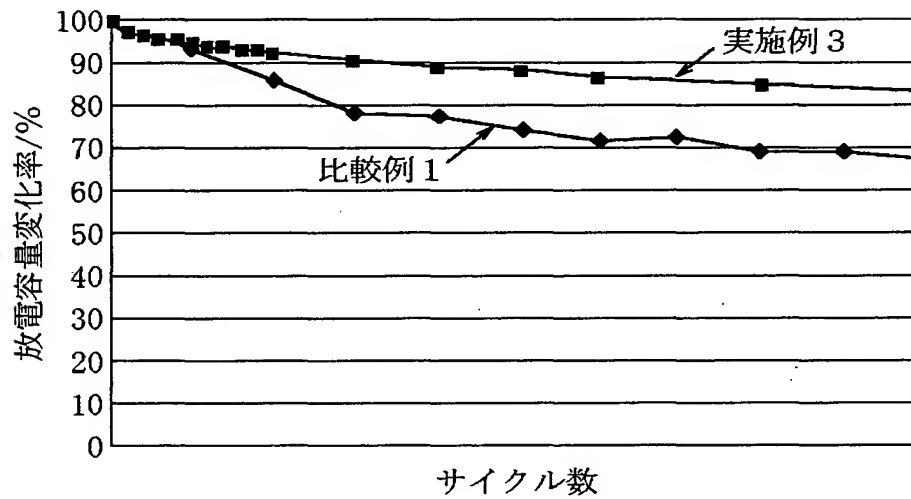
- 4 負極集電体
- 5 セパレータ
- 6 ガスケット

【書類名】 図面

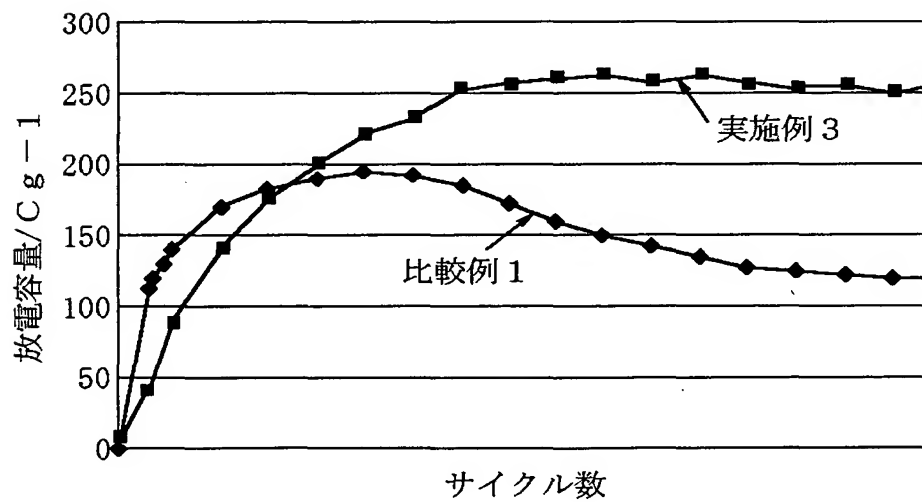
【図 1】



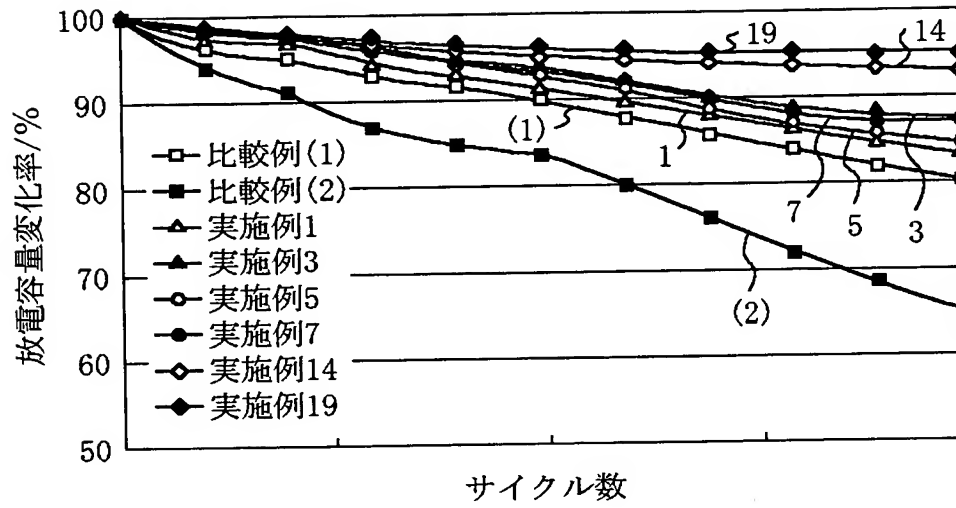
【図 2】



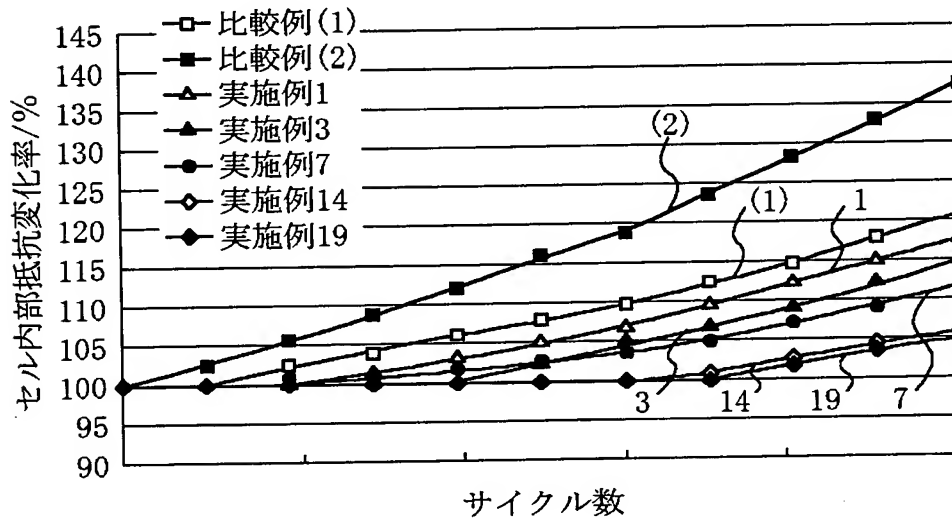
【図 3】



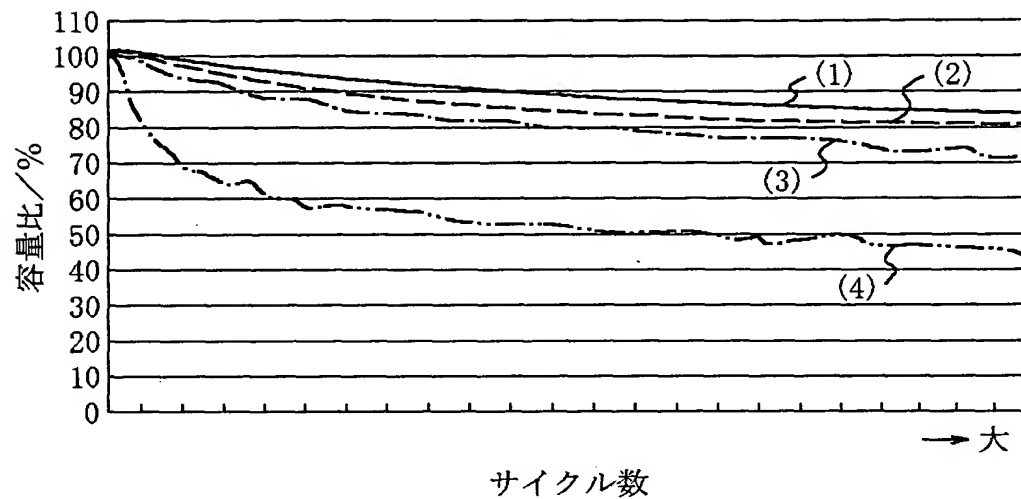
【図 4】



【図 5】

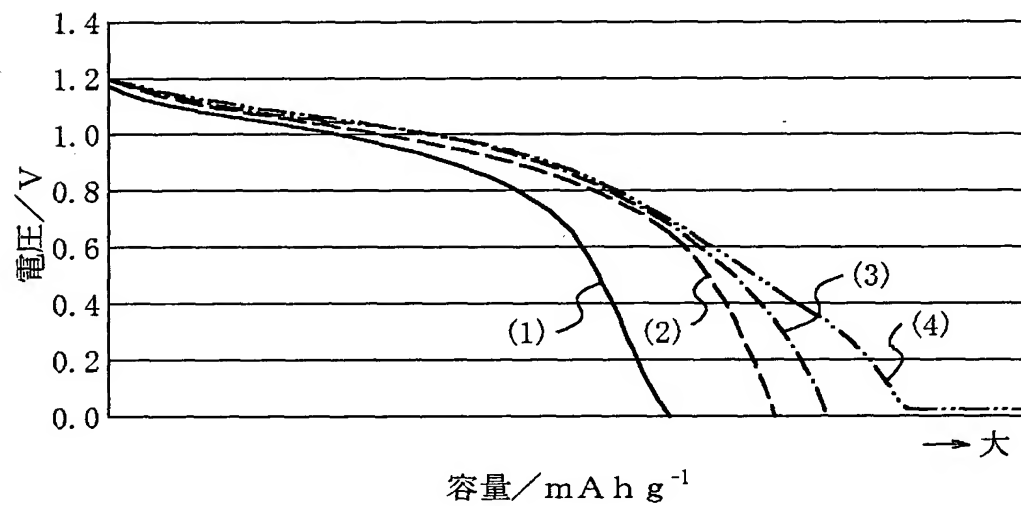


【図 6】



(1): 0.5mol/L (2): 1.5mol/L
(3): 2.0mol/L (4): 3.6mol/L

【図 7】



(1): 0.5mol/L (2): 1.5mol/L
(3): 2.0mol/L (4): 3.6mol/L

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】電極活物質の過酸化・過還元による劣化を防止するための電極改善を施し、サイクル特性を改善させる。

【解決手段】セル電極 2, 3 の材料中の活物質として、プロトン伝導型高分子からなり、含 N 複素環式化合物を含むことを特徴とし、含 N 複素環式化合物が、含 N 複素環式化合物モノマーあるいは含 N 複素環式塩基性ポリマーのうちの 1 つ以上の材料を添加・混合したり、また電極を構成するプロトン伝導型高分子が、プロトン伝導型高分子原料と含 N 複素環式化合物との共重合によって得られたプロトン伝導型含 N 塩基性ポリマーを用いることが出来る。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000134257]

1. 変更年月日 2002年 4月 1日

[変更理由] 名称変更

住 所 宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号

氏 名 エヌイーシートーキン株式会社